

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/013240

International filing date: 19 July 2005 (19.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-210451
Filing date: 16 July 2004 (16.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 August 2005 (25.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 7 月 1 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 1 0 4 5 1

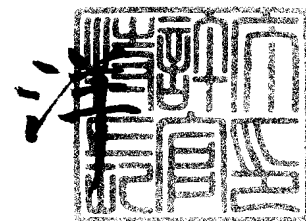
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 2 1 0 4 5 1
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): T D K 株式会社

2 0 0 5 年 8 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	99P06957
【提出日】	平成16年 7月16日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01F 7/02
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号
【氏名】	T D K株式会社内 坂本 健
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号
【氏名】	T D K株式会社内 内田 信也
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号
【氏名】	T D K株式会社内 田中 美和
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号
【氏名】	T D K株式会社内 中山 靖之
【特許出願人】	
【識別番号】	000003067
【氏名又は名称】	T D K株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100109656
【弁理士】	
【氏名又は名称】	三反崎 泰司
【代理人】	
【識別番号】	100098785
【弁理士】	
【氏名又は名称】	藤島 洋一郎
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	019482
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体に設けられた保護膜とを備えた希土類磁石であって、

前記保護膜は、多結晶状の第 1 保護膜と、多結晶状であり前記第 1 保護膜よりも大きな平均結晶粒径を有する第 2 保護膜と、多結晶状であり前記第 2 保護膜よりも小さな平均結晶粒径を有する第 3 保護膜とを、前記磁石素体の側からこの順に有することを特徴とする希土類磁石。

【請求項 2】

前記第 1 保護膜の平均結晶粒径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類磁石。

【請求項 3】

前記第 2 保護膜は柱状結晶状であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の希土類磁石。

【請求項 4】

前記第 1 保護膜、前記第 2 保護膜および前記第 3 保護膜はニッケルを含む金属によりそれぞれ構成されることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の希土類磁石。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類磁石

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体に設けられた保護膜とを有する希土類磁石に関する。

【背景技術】

【0002】

希土類磁石としては、例えば、 Sm-Co_5 系、 $\text{Sm}_2\text{-Co}_{17}$ 系、 Sm-Fe-N 系、あるいは R-Fe-B 系（Rは希土類元素を表す）が知られており、高性能な永久磁石として用いられている。このうち R-Fe-B 系は、希土類元素としてサマリウム（Sm）よりも豊富に存在し価格が比較的安いネオジム（Nd）を主として用いており、鉄（Fe）も安価であることに加えて、 Sm-Co 系などと同様以上の磁気性能を有することから、特に注目されている。

【0003】

ところが、この R-Fe-B 系希土類磁石は、主成分として酸化され易い希土類元素と鉄とを含有するために、耐食性が比較的低く、性能の劣化およびばらつきなどが課題となっている。

【0004】

このような希土類磁石の耐食性の低さを改善することを目的として、耐酸化性の金属などよりなる保護膜を表面に形成することが提案されている。例えば、特許文献1にはニッケル（Ni）のめっき層を2層積層したものが記載されており、特許文献2にはニッケルのめっき層の上にニッケル-硫黄（S）合金のめっき層を積層したものが記載されている。

【特許文献1】 特許第2599753号公報

【特許文献2】 特開平7-106109号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、これらの保護膜により希土類磁石の耐食性は確かに向上するのであるが、塩化物あるいは亜硫酸ガスなどの厳しい雰囲気環境下ではわずかなピンホールが存在しても腐食してしまうので、更なる改善が求められていた。

【0006】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた耐食性を有する希土類磁石を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による希土類磁石は、希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体に設けられた保護膜とを備えたものであって、保護膜は、多結晶状の第1保護膜と、多結晶状であり第1保護膜よりも大きな平均結晶粒径を有する第2保護膜と、多結晶状であり第2保護膜よりも小さな平均結晶粒径を有する第3保護膜とを、磁石素体の側からこの順に有するものである。

【0008】

なお、第1保護膜の平均結晶粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、第2保護膜は柱状結晶状であることが好ましい。第1保護膜、第2保護膜および第3保護膜はニッケルを含む金属によりそれぞれ構成されることが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明による希土類磁石によれば、平均結晶粒径が小さい第1保護膜を磁石素体と第2保護膜との間に設けるようにしたので、保護膜の緻密性を向上させることができ、ピンホ

ールの生成を抑制することができる。よって、耐蝕性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0011】

図1は本発明の一実施の形態に係る希土類磁石の構成を表すものである。この希土類磁石は、希土類元素を含む磁石素体10と、磁石素体10に設けられた保護膜20とを有している。

【0012】

磁石素体10は、遷移金属元素と希土類元素とを含む永久磁石により構成されている。希土類元素というのは、長周期型周期表の3族に属するイットリウム（Y）およびランタノイドのランタン、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム、プロメチウム（Pm）、サマリウム、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）の16元素の総称である。

【0013】

磁石素体10を構成する永久磁石としては、例えば、1種以上の希土類元素と、鉄と、ホウ素とを含有するものが挙げられる。この磁石素体10は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相と、希土類リッチ相と、ホウ素リッチ相とを有している。主相の粒径は100 μ m以下であることが好ましい。希土類リッチ相およびホウ素リッチ相は非磁性相であり、主に主相の粒界に存在している。非磁性相は、通常、0.5体積%～50体積%含まれている。

【0014】

希土類元素としては、例えば、ネオジウム、ジスプロシウム、プラセオジウム、およびテルビウムのうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0015】

希土類元素の含有量は8原子%～40原子%であることが好ましい。8原子%未満では、結晶構造が α -鉄と同一の立方晶組織となるので、高い保磁力（iHc）を得ることができず、40原子%を超えると、希土類リッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下してしまうからである。

【0016】

鉄の含有量は42原子%～90原子%であることが好ましい。鉄が42原子%未満であると残留磁束密度が低下してしまい、90原子%を超えると保磁力が低下してしまうからである。

【0017】

ホウ素の含有量は2原子%～28原子%であることが好ましい。ホウ素が2原子%未満であると菱面体組織となるので保磁力が不十分となり、28原子%を超えるとホウ素リッチな非磁性相が多くなるので残留磁束密度が低下してしまうからである。

【0018】

なお、鉄の一部をコバルトで置換するようにしてもよい。磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができるからである。この場合、コバルトの置換量は、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ で表すと原子比でxが0.5以下の範囲内であることが好ましい。これよりも置換量が多いと磁気特性が劣化してしまうからである。

【0019】

また、ホウ素の一部を炭素（C）、リン（P）、硫黄、および銅のうちの少なくとも1種で置換するようにしてもよい。生産性の向上および低コスト化を図ることができるからである。この場合、これら炭素、リン、硫黄および銅の含有量は、全体の4原子%以下であることが好ましい。これよりも多いと磁気特性が劣化してしまうからである。

【0020】

更に、保磁力の向上、生産性の向上、および低コスト化のために、アルミニウム（Al

), チタン (T i), バナジウム (V), クロム (C r), マンガン (M n), ビスマス (B i), ニオブ (N b), タンタル (T a), モリブデン (M o), タングステン (W), アンチモン (S b), ゲルマニウム (G e), スズ (S n), ジルコニウム (Z r), ニッケル, ケイ素 (S i), ガリウム (G a), 銅あるいはハフニウム (H f) 等の 1 種以上を添加してもよい。この場合、添加量は総計で全体の 10 原子% 以下とすることが好ましい。これよりも多いと磁気特性の劣化を招いてしまうからである。

【0021】

加えて、不可避的不純物として、酸素 (O), 窒素 (N), 炭素あるいはカルシウム (C a) 等が全体の 3 原子% 以下の範囲内で含有されていてもよい。

【0022】

磁石素体 10 を構成する永久磁石としては、また例えば、1 種以上の希土類元素と、コバルトとを含有するもの、あるいは 1 種以上の希土類元素と、鉄と、窒素とを含有するものも挙げられる。具体的には、例えば、S m-C o₅ 系あるいは S m₂-C o₁₇ 系 (数字は原子比) などのサマリウムとコバルトとを含むものや、または、N d-F e-B 系などのネオジムと鉄とホウ素とを含むものが挙げられる。

【0023】

保護膜 20 は、第 1 保護膜 21 と第 2 保護膜 22 と第 3 保護膜 23 とを磁石素体 10 の側からこの順に積層して有している。これら第 1 保護膜 21, 第 2 保護膜 22 および第 3 保護膜 23 はそれぞれ多結晶状であり、例えば金属のめっき膜により構成されている。なお、この金属というのは、単体のみでなく、合金も含んでいる。

【0024】

これらの平均結晶粒径は、第 2 保護膜 22 よりも第 1 保護膜 21 および第 3 保護膜 23 の方が小さくなっている。第 1 保護膜 21 を微結晶化することにより、保護膜 20 と磁石素体 10 との界面の緻密性を向上させることができ、ピンホール数を減少させることができるからである。また、第 3 保護膜 23 を微結晶化することにより、保護膜 20 の表面も緻密化させることができ、ピンホール数をより減少させることができるからである。第 1 保護膜 21 の平均結晶粒径は 0.5 μm 以下であることが好ましく、第 3 保護膜 23 の平均結晶粒径も同様に 0.5 μm 以下であることが好ましい。

【0025】

一方、第 2 保護膜 22 は例えば柱状結晶状であることが好ましい。高い耐蝕性を得ることができるからである。なおこの柱状結晶状というのは、一方向の粒径がそれに対して垂直な方向の粒径よりも長い結晶がある程度の傾向を持って配列している状態と意味し、必ずしも同一方向に配列している必要はない。逆に、図 2 に示したように、放射状に柱状結晶が成長している方が好ましい。図 2 は集束イオンビーム (F I B: Focused Ion Beam) を用いた S I M (Scanning Ion Microscopy; 走査イオン顕微鏡) 像であり、図 3 に網かけで示した領域に対応する部分が第 2 保護膜 22 である。このような構造の方が結晶粒界が比較的複雑に入り組むので、外部からの浸食物質が粒界において拡散することを抑制することができるからである。第 2 保護膜 22 における柱状結晶の大きさは、長径方向の平均粒径が 2 μm 以上、短径方向の平均粒径が 1 μm 以下、更には 0.5 μm 以下であることが好ましい。なお、このように柱状結晶状である場合には、第 2 保護膜 22 の平均結晶粒径は長径方向の平均粒径を意味する。

【0026】

保護膜 20 を構成する材料としては、例えば、第 1 保護膜 21, 第 2 保護膜 22 および第 3 保護膜 23 はニッケルまたはニッケル合金が好ましい。高い耐蝕性を得ることができるからである。

【0027】

この希土類磁石は、例えば、磁石素体 10 を形成したのち、磁石素体 10 の上に、第 1 保護膜 21, 第 2 保護膜 22 および第 3 保護膜 23 を順に積層して保護膜 20 を形成することにより製造することができる。

【0028】

磁石素体10は、例えば次のようにして焼結法により形成することが好ましい。まず、所望の組成の合金を鑄造し、インゴットを作製する。次いで、得られたインゴットを、スタンプミル等により粒径 $10\mu\text{m}\sim 800\mu\text{m}$ 程度に粗粉碎し、更にボールミル等により粒径 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 程度の粉末に微粉碎する。続いて、得られた粉末を、好ましくは磁場中において成形する。この場合、磁場強度は 10kOe 以上、成形圧力は $1\text{Mg}/\text{cm}^2\sim 5\text{Mg}/\text{cm}^2$ 程度とすることが好ましい。

【0029】

そののち、得られた成形体を、 $1000^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ で 0.5 時間 ~ 24 時間焼結し、冷却する。焼結雰囲気は、アルゴン(Ar)ガス等の不活性ガス雰囲気または真空とすることが好ましい。更にそののち、不活性ガス雰囲気中で、 $500^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ にて1時間 ~ 5 時間時効処理を行うことが好ましい。この時効処理は複数回行ってもよい。

【0030】

なお、2種以上の希土類元素を用いる場合には、原料としてミッシュメタル等の混合物を用いるようにしてもよい。また、磁石素体10を焼結法以外の方法により製造するようにしてもよく、例えばバルク体磁石を製造する際のいわゆる急冷法により製造するようにしてもよい。

【0031】

また、第1保護膜21、第2保護膜22および第3保護膜23は、電気めっきにより形成することが好ましい。めっき浴は形成したいめっき膜に応じて選択する。その際、めっき浴の種類またはめっき時の電流密度を調節することにより、第1保護膜21、第2保護膜22および第3保護膜23の平均結晶粒径および結晶の形状を制御する。例えば、第1保護膜21は過電圧を加えて電流密度を $0.3\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 以下とすることにより微結晶化することができ、第2保護膜22は例えば電流密度を $0.01\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $0.3\text{A}/\text{dm}^2$ 以下とし、かつ適切な光沢剤を添加することにより柱状結晶状とすることができ、第3保護膜23は例えば電流密度を $0.01\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $0.3\text{A}/\text{dm}^2$ 以下し、かつ適切な光沢剤を添加することにより微結晶化することができる。

【0032】

なお、保護膜20を形成する前に、前処理を行うようにしてもよい。前処理としては、例えば、アルカリによる脱脂あるいは有機溶剤による脱脂、およびそれに続いて行われる酸処理等による活性化がある。

【0033】

この希土類磁石では、第1保護膜21、第2保護膜22および第3保護膜23が磁石素体10の側から順に積層して設けられているので、磁石素体10と保護膜20との界面および保護膜20の表面の緻密性が向上し、腐食が抑制される。

【0034】

このように本実施の形態によれば、第1保護膜21、第2保護膜22および第3保護膜23を磁石素体10の側からこの順に積層して有する保護層20を設けるようにしたので、保護膜20の緻密性を向上させることができ、ピンホール数を減少させることができる。よって、耐食性を向上させることができる。

【0035】

特に、第1保護膜21の平均結晶粒径を $0.5\mu\text{m}$ 以下とするようにすれば、第2保護膜22を柱状結晶状とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【実施例】

【0036】

更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0037】

(実施例1)

粉末冶金法によって作成したNd-Fe-Bの焼結体を、アルゴン雰囲気中で 600°C にて2時間の熱処理を施したのち、 $56\times 40\times 8$ (mm)の大きさに加工し、さらにバレル研磨処理により面取りを行って磁石素体10を得た。次いで、この磁石素体10を、

アルカリ性脱脂液で洗浄した後、硝酸溶液により表面の活性化を行い、良く水洗した。

【0038】

続いて、磁石素体10の表面に、半光沢添加剤を含むワット浴を用いて電気めっきによりニッケルめっき膜よりなる第1保護膜21を形成した。その際、電流密度を最初は 0.7 A/dm^2 を超えるように調整し、そののち 0.3 A/dm^2 に調整した。続いて、光沢添加剤を含むワット浴を用いて電気めっきによりニッケルめっき膜よりなる第2保護膜22および第3保護膜23を形成した。その際、電流密度を 0.7 A/dm^2 で一定となるように調整した。これにより実施例1の希土類磁石を得た。

【0039】

(比較例1)

第1保護膜を形成しなかったことを除き、他は実施例1と同様にして希土類磁石を作製した。

【0040】

(評価)

作製した実施例1および比較例1の希土類磁石について断面のFIBを用いたSIM像を観察した。図4に実施例1のSIM像を示す。図4に示したように、実施例1の希土類磁石は、磁石素体10の上に、微結晶状の第1保護膜21、柱状結晶状の第2保護膜22、および微結晶状の第3保護膜23が順に形成されていることが分かる。第1保護膜21の平均結晶粒径は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、その厚みは約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、第2保護膜22の長径方向の平均粒径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 、短径方向の平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 、その厚みは約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、第3保護膜23の平均結晶粒径は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、その厚みは約 $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0041】

比較例1については図示しないが、磁石素体10の上に柱状結晶状の第2保護膜および微結晶状の第3保護膜が順に形成されていた。第2保護膜の長径方向の平均粒径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 、短径方向の平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 、その厚みは約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、第3保護膜の平均結晶粒径は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、その厚みは約 $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0042】

実施例1および比較例1の希土類磁石について、水蒸気雰囲気、 120°C 、 $0.2\times 10^6\text{ Pa}$ における100時間の加湿高温試験、およびJIS-C-0023による24時間の塩水噴霧試験を行い、耐食性を評価した。外観を肉眼で検査し、発錆の有無で合格を判定した。それらの結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	平均結晶粒径			加湿高温試験	塩水噴霧試験
	第1保護膜 (Ni)	第2保護膜 (Ni)	第3保護膜 (Ni)		
実施例1	$0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下	長径方向 $5\text{ }\mu\text{m}$ 短径方向 $1\text{ }\mu\text{m}$	$0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下	合格	合格
比較例1	—	長径方向 $5\text{ }\mu\text{m}$ 短径方向 $1\text{ }\mu\text{m}$	$0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下	合格	不合格

【0044】

表1に示したように、実施例1によれば加湿高温試験も塩水噴霧試験も共に合格であったのに対して、比較例1では塩水噴霧試験において腐食がみられた。すなわち、微結晶状の第1保護膜21を設けるようにすれば、優れた耐食性を得られることが分かった。

【００４５】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形することができる。例えば、上記実施の形態および実施例では、磁石素体１０と、保護膜２０とを備える場合について説明したが、これら以外の他の構成要素を更に有していてもよい。例えば、磁石素体１０と保護膜２０との間、または保護膜２０の上に他の膜を有していてもよい。

【００４６】

また、上記実施の形態および実施例では、保護膜２０が第１保護膜２１、第２保護膜２２および第３保護膜２３を順に有する場合について説明したが、これら以外の他の構成要素を更に有していてもよい。

【産業上の利用可能性】

【００４７】

本発明による希土類磁石は、電気自動車用モーター、ハイブリッド自動車用モーター、ロボット用モーター、ハードディスクボイスコイル用モーター、光ピックアップ用モーター、あるいはスピンドルモーターなどに好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【００４８】

【図１】 本発明の一実施の形態に係る希土類磁石の構成を表す断面図である。

【図２】 図１に示した希土類磁石の断面構造を表すＳＩＭ写真である。

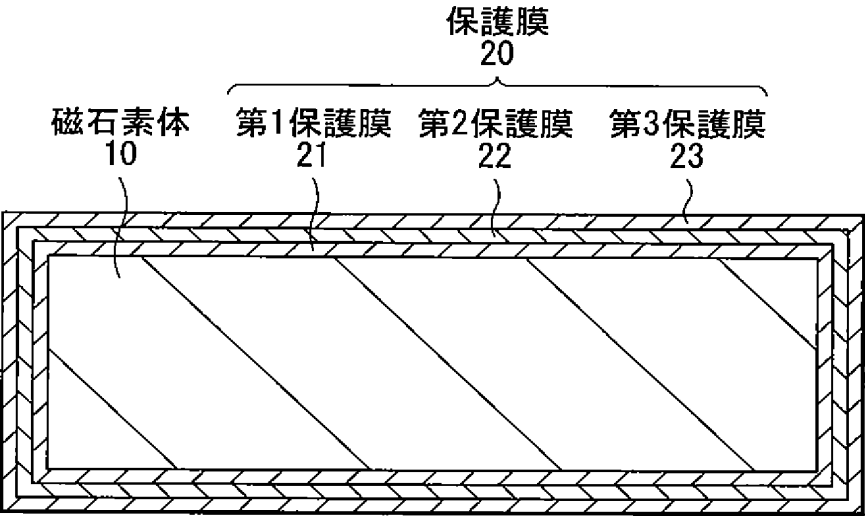
【図３】 図２に示したＳＩＭ写真における第２保護膜を示すための説明図である。

【図４】 実施例１の希土類磁石の断面構造を表すＳＩＭ写真である。

【符号の説明】

【００４９】

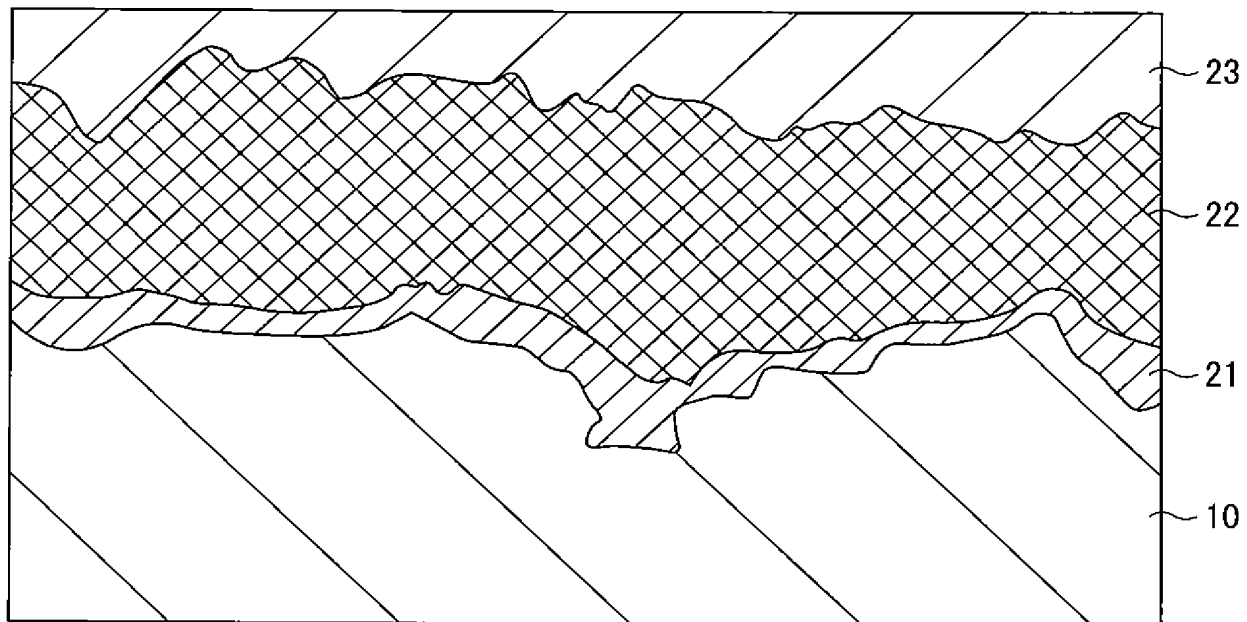
１０…磁石素体、２０…保護膜、２１…第１保護膜、２２…第２保護膜、２３…第３保護膜。



【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐食性を有する希土類磁石を提供する。

【解決手段】 希土類元素を含む磁石素体 10 と、磁石素体 10 に形成された保護膜 20 とを有する。保護膜 20 は第 1 保護膜 21 と第 2 保護膜 22 と第 3 保護膜 23 とを磁石素体 10 の側からこの順に積層している。これらは多結晶状であり、例えば金属のめっき膜により構成されている。これらの平均結晶粒径は、第 2 保護膜 22 よりも第 1 保護膜 21 および第 3 保護膜 23 の方が小さくなっている。第 1 保護膜 21 を微結晶化することにより、保護膜 20 と磁石素体 10 との界面の緻密性を向上させることができ、ピンホール数を減少させることができる。

【選択図】 図 1

出願人履歴

0 0 0 0 0 3 0 6 7

20030627

名称変更

5 0 0 5 4 0 1 8 7

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

T D K 株式会社